

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

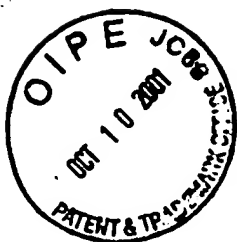
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



English translation of Japanese Publication No. Hei 8-4015

[Title of the Invention]

ORGANIC ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

[Scope of the Claim for Patent]

[Claim 1] An organic electrolyte secondary battery comprising a negative electrode, a positive electrode and an organic electrolyte having lithium salt dissolved therein, in which succinic anhydride is added to the organic electrolyte.

[Claim 2] An organic electrolyte secondary battery as defined in claim 1, wherein the addition amount of succinic anhydride to the organic solvent constituting the organic electrolyte is from 1:10 to 30:10 by a molar ratio.

[Detailed Description of the Invention]

Industrial Field of Use

This invention concerns an improvement for an organic electrolyte secondary battery using lithium or the like for the negative electrode and, more in particular, it intends to improve the overdischarge characteristic of the battery by the improvement of the organic electrolyte.

*No further action*

## Prior Art

Studies have been conducted vigorously for organic electrolyte secondary batteries using electrodes prepared from lithium or lithium alloy for a negative electrode and by mixing a carbon powder such as acetylene black as a conductive agent to titanium disulfide ( $\text{TiS}_2$ ), manganese oxide ( $\text{MnO}_2$ ) or dichromium pentoxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_5$ ) as an active material for a positive electrode. In the batteries described above, organic electrolytes formed by dissolving lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ) or lithium hexachloro arsinatate ( $\text{LiAsF}_6$ ) as a lithium salt to an organic solvent formed by mixing carbonates such as propylene carbonate (PC) or ethylene carbonate (EC) with ethers such as dimethoxyethane (DME) or 2-methyltetrahydrofuran (2-Me-THF) have been used.

## Problems to be Solved by the Invention

Existent PC has high dielectric constant and large ability of ionically dissociating lithium salts such as  $\text{LiClO}_4$ , but since the viscosity of PC itself is high, lowering of voltage or lowering utilization of a positive electrode occurs upon high rate discharge in a battery using PC for the organic solvent of the organic electrolyte. On the other hand, ethers such as DME or 2-Me-THF have low viscosity but since the dielectric constant is low, they can not ionically dissociate the lithium salt such as  $\text{LiClO}_4$  at a sufficient rate and lowering

of cell voltage or lowering of utilization occurs upon high rate discharge in the organic electrolyte secondary battery using the organic solvent described above. In view of the above, carbonates such as PC and EC and ethers are mixed to obtain sufficient ionic dissociation of the lithium salt and lower the viscosity thereby improving the discharge characteristics of the battery. However, when the battery is overdischarged in the electrolyte, the organic solvent of the carbonates such as PC and EC constituting the organic electrolyte on the surface of the active material or on the surface of the carbon powder used for conductive agent are decomposed along with lowering of the potential at the positive electrode and the decomposition product covers the surface of positive electrode particles, which subsequently lowers the charge/discharge characteristics abruptly.

(oxidation  
is not  
active  
material)

Accordingly, while it may be considered to use an organic electrolyte not using the carbonates or reducing the amount of use but it results in a problem, for example, of lowering of the cell voltage as described above.

In view of the problems in the prior art described above, this invention intends to provide an organic electrolyte secondary battery with no lowering of the battery voltage or the utilization even at high rate discharging and also excellent in the overdischarge characteristic by improving the organic electrolyte.

### Means for the Solution of the Problem

This invention provides an organic electrolyte battery using an organic electrolyte prepared by adding succinic anhydride.

### Function

This invention is based on the idea of an organic electrolyte using EC. As has been described above, in the battery using the organic electrolyte in which the lithium salt is dissolved to the solvent consisting only of ethers, ionic dissociation of the lithium salt is insufficient and battery voltage lowers at the high rate discharge. EC is solid at a room temperature but forms a homogeneous solution when added to ethers, for example, 2-Me-THF to provide a mixed solvent. Then, it has been known that when a lithium salt is dissolved in the mixed solvent, the lithium salt is ionically dissociated sufficiently by the function of EC and the discharge voltage of the battery increases along with increase of the ionic conductivity of the organic electrolyte. This shows that the ionic dissociation of the lithium salt is sometimes promoted depending on the case, for example, with EC which is solid at a room temperature but forms a homogeneous solution when added to a solvent having low ionic dissociation ability such as ethers.

Succinic anhydride is solid at 20°C like that EC. However, when it was added to DME or 2-Me-THF, a homogeneous solution was prepared. When a lithium salt, for example, LiClO<sub>4</sub>, was dissolved to a solution of ethers to which succinic anhydride was added, the lithium salt was ionically dissociated sufficiently. The battery using the organic electrolyte described above, could provide charge/discharge characteristics comparable with or superior to existent batteries utilizing an organic electrolyte in which a lithium salt was dissolved to a mixed solvent of PC or EC and ethers. Further, since PC or EC was not used in the organic electrolyte, decomposition of PC or EC did not occur even when overdischarge was conducted, and subsequent charge/discharge characteristics were also favorable. This invention is not restricted only to the organic electrolyte not utilizing ~~carbonates such as~~ PC or EC. This is because addition of succinic anhydride can reduce the amount of PC or EC in the organic electrolyte and the overdischarge characteristics can be improved by so much. It is apparent that succinic anhydride functions as a solvent of ionic dissociation in the organic electrolyte but it is not a solvent. It should be considered as an additive to the organic electrolyte.

#### Example

Examples of this invention are to be explained below.

(Example 1)

A disk-shaped lithium of 17.5 mm diameter and 0.5 mm thickness was used for a negative electrode. The theoretical filling amount was 247 mAh. 0.4 g of an electrode mix formed by adding 10 parts by weight of acetylene black as a conductive agent and 10 parts by weight of polytetrafluoro ethylene resin as a binder to 100 parts by weight of manganese dioxide compression molded to a disk-shape of 17.5 mm diameter ~~was used~~ for the positive electrode. The theoretical filling capacity of the positive electrode was 103 mAh. A flat battery shown in Fig. 1 was constituted by using the positive electrode and the negative electrode and the difference of the characteristics depending on the difference of the organic electrolyte was studied.

In Fig. 1 are shown a battery case 1, a sealing plate 2, a negative electrode 3, a separator 4, a positive electrode 5 and a gasket 6.

$\text{LiClO}_4$  is used for the lithium salt of the organic electrolyte and the concentration was set to 1 mol/l in each case. Succinic anhydride was added by 5 mol to 10 mol of DME to prepare a homogeneous solution to which a lithium salt was dissolved to form an organic electrolyte. The battery using the electrolyte is referred to as a battery A. In the same manner, a battery using an organic electrolyte prepared by

adding succinic anhydride by 5 mol to 10 mol of 2-Me-THF to which a lithium salt was dissolved is referred to as a battery B. Further, as an existent example, a battery using an organic electrolyte formed by using a mixed solvent of PC and DME at 5:10 molar ratio to which a lithium salt was dissolved is referred to as a battery C and a battery using PC and 2-Me-THF at 5:10 ratio is referred to as battery D and a battery using a solvent consisting only of 2-Me-THF is referred to as a battery E.

A cycle of discharging at 2 mA down to 2 V and then charging up to 3.9 V was conducted by 10 cycles for each of the batteries and discharging after the 11th cycle was conducted till the battery terminal voltage lowered to 0 V. Fig. 2 shows a discharge curve at the 15th cycle for each of the batteries. It can be seen from the graph that the secondary battery using the organic electrolyte with addition of succinic anhydride according to this invention can conduct favorable charge/discharge cycle even when overdischarge is conducted. Further, Fig. 3 shows a discharge curve of batteries at the 8th cycle before conducting overdischarge. It can be seen that the battery B using the organic electrolyte in which succinic anhydride was added to 2-Me-THF shows a performance equal with or superior to the battery E using the solvent consisting only of 2-Me-THF for dissolving the lithium salt and the battery



D using the existent mixed solvent of PC and 2-Me-THF for the organic electrolyte.

(Example 2)

Since succinic anhydride is solid at the room temperature, it is necessary to add to a solvent for dissolution for constituting an organic electrolyte. For examining the addition amount, a battery of an identical constitution with Example 1 was prepared and charge/discharge characteristics were examined. Solutions were prepared by changing the addition amount of succinic anhydride to 10 mol of DME, to which lithium hexafluoro phosphate ( $\text{LiPF}_6$ ) was dissolved so as to provide a ratio of 1 mol/1 to obtain an organic electrolyte. Charge/discharge were conducted under the same conditions as in Example 1. Fig. 4 shows plotting for the discharge capacity at the 15th cycle when overdischarge was conducted in the battery using the organic electrolyte in which the mol number of succinic anhydride added to 10 mol of DME was changed. At the concentration of succinic anhydride of less than 1 mol to 10 mol of DME, lowering of the discharge capacity which may be attributable to the insufficient ionic dissociation of  $\text{LiPF}_6$  was observed. On the other hand, if it exceeded 30 mol, viscosity increased and succinic anhydride was not entirely dissolved in DME. Therefore, the ratio between the succinic anhydride and DME is preferably from 1:10 to 30:10.

(Example 3)

The effect for the addition of succinic anhydride in the presence of PC or EC that decomposes upon overdischarge was examined. The battery identical with that in Example 1 was used and the kind and the concentration of the lithium salt used for the organic electrolyte were also identical. Succinic anhydride was added at a ratio of 5 to a mixed solvent of PC and DME at 5:10 by molar ratio, to which a lithium salt was dissolved to prepare an organic electrolyte. The battery using the organic electrolyte is referred to as a battery F. As the existent example, a battery using an organic electrolyte in which a lithium salt was dissolved to a mixed solvent of PC: DME at 5:10 ratio is referred to as a battery G. Charge/discharge were conducted under the identical conditions in Example 1.

Fig. 5 shows discharge curve at the 15th cycle upon conducting overdischarge. It can be seen from the figure that the overdischarge characteristic is improved even when succinic anhydride is added further to an existent mixed solvent of PC and DME.

The examples described above show the cases of using  $\text{MnO}_2$  for the positive electrode active material, but the same effect can also be seen in the case of using  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  or trichromium octoxide ( $\text{Cr}_3\text{O}_8$ )

## Effect of the Invention

As has been described above, a battery of excellent overdischarge characteristics can be obtained according to this invention.

### [Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is a vertical cross sectional view of an organic electrolyte battery as an example of this invention,

Fig. 2 shows discharge characteristic graphs during charge/discharge after conducting overdischarge of batteries using various kinds of organic electrolytes,

Fig. 3 shows discharge characteristic graphs during charge/discharge before conducting overdischarge,

Fig. 4 shows characteristic graph for the discharge capacity of a battery when the mol number of succinic anhydride added to DME at a molar ratio of 10 was changed and

Fig. 5 shows discharge characteristic graphs during charge/discharge after conducting overdischarge of the batteries using various kinds of organic electrolytes.

A, B, F ---- batteries of examples according to this invention

C, D, E, G --- existent battery

Fig. 1

3 --- negative electrode

4 --- separator

5 --- positive electrode

Fig. 2, Fig. 3, Fig. 5

Terminal voltage (V)

Discharge time (hour)

Fig. 4

Discharge capacity (mAh)

Succinic anhydride: DME = X:10

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-4015

(24) (44) 公告日 平成8年(1996)1月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40		Z		

発明の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-291104	(71) 出願人	999999999 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	昭和62年(1987)11月18日	(72) 発明者	豊口 ▲吉▼徳 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(65) 公開番号	特開平1-134872	(72) 発明者	山浦 純一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(43) 公開日	平成1年(1989)5月26日	(72) 発明者	松井 徹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	岩城 勉 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 滝本 智之
		審査官	石井 淑久

(54) 【発明の名称】 有機電解質二次電池

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極と、正極と、リチウム塩を溶解した有機電解質を有し、前記有機電解質中に無水コハク酸が添加されていることを特徴とする有機電解質二次電池。

【請求項2】 無水コハク酸の添加量が、有機電解質を構成する有機溶媒に対して、モル比で1:10から30:10であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の有機電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 産業上の利用分野

本発明は、負極にリチウムなどを用いた有機電解質二次電池の改良に関するものであり、特に有機電解質の改良により、電池の過放電特性の向上を目指すものである。

従来の技術

2

負極にリチウムやリチウム合金、正極に、活物質としての二硫化チタン (TiS<sub>2</sub>) や、二酸化マンガン (MnO<sub>2</sub>)、五二酸化クロム (Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) に、導電剤としてのアセチレンブラックなどの炭素粉を混合して作製された電極を用いた有機電解質二次電池の研究が活発に行われている。これらの電池には、プロピレンカーボネート (PC) やエチレンカーボネート (EC) などのカーボネート類に、ジメトキシエタン (DME) や、2-メチルテトラヒドロフラン (2-Me-THF) などのエーテル類を混合した有機溶媒に、過塩素リチウム (LiClO<sub>4</sub>) やリチウムヘキサクロロアルシネート (LiAsF<sub>6</sub>) をリチウム塩として溶解した有機電解質が用いられて来た。

発明が解決しようとする問題点

従来のPCは誘電率が大であり、LiClO<sub>4</sub>などのリチウム塩をイオン解離させる能力は大きい、PCそのものの粘

3

度が大であるため、有機電解質の有機溶媒にこれを用いた電池では、高率放電時に電圧の低下、正極の利用率の低下が起こる。一方、DMEや2-Me-THFなどのエーテル類では粘度は小さいが誘電率が小さいため、LiClO<sub>4</sub>などのリチウム塩を十分な割合でイオン解離させることができず、これら有機溶媒を用いた有機電解質二次電池では高率放電時に、電池電圧の低下や利用率の低下が起こった。このため、PCやECなどのカーボネート類と、エーテル類を混合して、十分なリチウム塩のイオン解離を得るとともに、粘度の低下を図って、電池の放電特性を向上させて来た。しかし、これらの電解質中で電池を過放電させると、正極の電位の低下に伴い、活物質表面や、導電剤に使用している炭素粉の表面で有機電解質を構成しているPCやECなどカーボネート類の有機溶媒の分解が起こり、分解生成物が正極粒子表面を覆って、以後の充放電特性は、急激に低下した。

したがって、カーボネート類を使わない有機電解質、または使用量を減らした有機電解質の利用が考えられるが、先に示したように電池電圧の低下などの問題があった。

本発明は上記従来技術の問題点に鑑み、有機電解質を改良して、高率放電で電池電圧や利用率の低下のない、かつ過放電特性にも優れた有機電解質二次電池を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段

本発明は、無水コハク酸を添加した有機電解質を使用することを特徴とする有機電解質電池である。

作用

本発明はECを用いた有機電解質を発想の基としている。先に述べたようにエーテル類のみの溶媒にリチウム塩を溶解した有機電解質を用いた電池では、リチウム塩のイオン解離が不十分で高率放電で電池電圧の低下が起こった。ECは室温では固体であるが、エーテル類例えば2-Me-THFに添加すると均一な溶液となり混合溶媒を作るとされている。そしてこの混合溶媒にリチウム塩を溶解するとECの作用によりリチウム塩のイオン解離が十分となり、有機電解質のイオン電導度の上昇とともに、電池の放電電圧も上昇することが知られている。このことはECのようにたとえ室温で固体であっても、エーテル類などのイオン解離能力の小さい溶媒に添加され均一な溶液となる場合には、リチウム塩のイオン解離が大きくなる場合があることを示している。

無水コハク酸は、ECと同じように20℃では固体である。しかし、DMEや2-Me-THFに添加すると均一な溶液ができる。この無水コハク酸を添加したエーテル類の溶液にLiClO<sub>4</sub>などのリチウム塩を溶解させると、リチウム塩は十分にイオン解離した。この有機電解質を用いた電池では、従来のPCやECとエーテル類との混合溶媒にリチウム塩を溶解した有機電解質を利用した電池に比べ同等もしくは以上の充放電特性が得られた。また、過放電を

4

行っても有機電解質中にPCやECを用いていないので、PCやECの分解は起こらず、その後の充放電特性も良好であった。本発明はPCやECなどのカーボネート類を利用しない有機電解質のみに限定するものではない。無水コハク酸を添加することにより、有機電解質中のPCやECの量を減らすことができ、その分過放電特性を改善できるからである。この無水コハク酸は有機電解質の中でイオン解離という溶媒の役割を果たしているが溶媒でないことは明らかである。有機電解質への添加剤と考えるべきである。

実施例

以下に本発明の実施例を説明する。

(実施例1)

負極に直径17.5mm、厚さ0.5mmの円板状リチウムを用いた。この時の理論充填量は247mAhである。正極には、二酸化マンガ100重量に導電剤としてのアセチレンブラック10重量部、結着剤としてのポリ四フッ化エチレン樹脂10重量部を加えた合剤0.4gを、直径17.5mmの円盤状に圧縮成形したものをを用いた。この正極の理論充填容量は103mAhであった。この正極、負極を用いて第1図に示した扁平形電池を構成し、有機電解質の違いによる特性差を検討した。

第1図において、1は電池ケース、2は封口板、3は負極、4はセパレータ、5は正極、6はガasketである。

有機電解質のリチウム塩にはLiClO<sub>4</sub>を用いて、その濃度はすべて1モル/lとした。DME10モルに対して無水コハク酸5モルを添加して均一溶液を作り、これにリチウム塩を溶解して有機電解質とした。この電解質を用いた電池をAとする。同じく2-Me-THF10モルに対して5モルの無水コハク酸を添加して、これにリチウム塩を溶解した有機電解質を用いた電池をBとする。また従来例として、モル比で5:10のPCとDMEの混合溶媒を用い、これにリチウム塩を溶解した有機電解質を用いた電池をC、同じく5:10のPCと2-Me-THFを用いた電池をD、2-Me-THF単独溶媒を用いた電池をEとする。

各電池を2mAで2Vまで放電し、3.9Vまで充電するサイクルを10サイクルまで行い、11サイクル目以降は放電を電池端子電圧が0Vになるまで行った。第2図には、各電池の15サイクル目の放電曲線を示す。これより、過放電を行った場合でも、本発明の無水コハク酸を添加した有機電解質を用いた二次電池では、良好な充放電サイクルが可能であることがわかる。また、過放電を行う前の8サイクル目の電池の放電曲線を第3図に示す。2-Me-THFに無水コハク酸を添加した有機電解質を用いたBの電池は、リチウム塩を溶解するのに2-Me-THF単独溶媒を使った電池E、従来のPCと2-Me-THFとの混合溶媒を有機電解質に用いた電池Dと同等もしくは、それ以上の性能を示すことがわかる。

(実施例2)

5

無水コハク酸は室温で固体であるため、有機電解質を構成するには、溶媒へ添加して溶解させることが必要である。添加量を検討するために実施例1と同じ構成の電池を作り、充放電特性を調べた。DME10モルに対して無水コハク酸の添加量を変えて溶液を作り、これに1モル/1となるようにリチウムヘキサフルオロフォスフェート ( $\text{LiPF}_6$ ) を溶解して有機電解質とした。充放電条件は、実施例1と同様に行った。第4図には、DME10モルに対して添加する無水コハク酸のモル数を変えた有機電解質を用いた電池において過放電を行った時の第15サイクル目の放電容量をプロットした。DME10モルに対して、無水コハク酸が1モル未満では、 $\text{LiPF}_6$ のイオン解離が不十分であると思われる放電容量の低下が見られ、また30モルを超えると粘度が増し全ての無水コハク酸がDMEに溶解しなくなる。このため、無水コハク酸とDMEの比率は、1:10から30:10が良い。

#### (実施例3)

過放電を行うと分解するPCやEC存在下での無水コハク酸添加の効果を調べた。実施例1と同様の電池を用い、有機電解質に使うリチウム塩の種類濃度も同じにした。モル比でPCとDMEが5:10の混合溶媒に無水コハク酸を5の割合で添加し、これにリチウム塩を溶解して有機電解質とした。この有機電解質を用いた電池をFとする。従

6

来例として、PC:DMEが5:10の混合溶媒にリチウム塩を溶解した有機電解質を用いた電池をGとする。実施例1と同じ条件で充放電を行った。

第5図には、過放電を行った第15サイクル目の放電曲線を示す。これより、従来のPCとDMEの混合溶媒に、さらに無水コハク酸を添加した時にも、過放電特性が向上していることがわかる。

以上の実施例は、正極活物質に $\text{MnO}_2$ を用いた場合を示したが、 $\text{TiS}_2$ や $\text{Cr}_2\text{O}_3$ や八三酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_6$ ) を用いた場合にも同様な効果が見られた。

#### 発明の効果

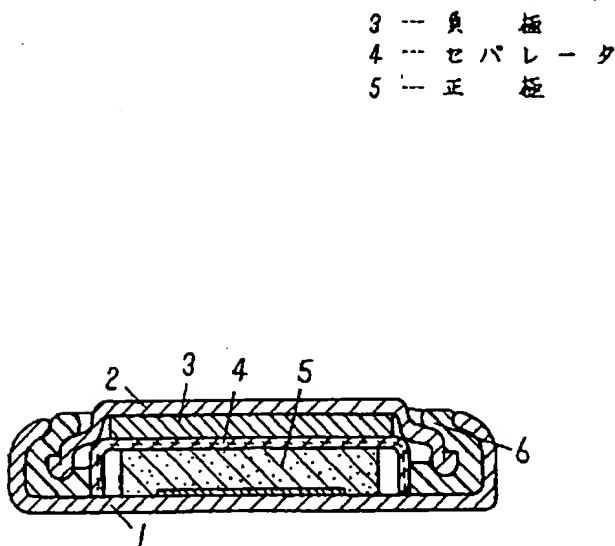
以上のように、本発明により、過放電特性に優れた電池が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

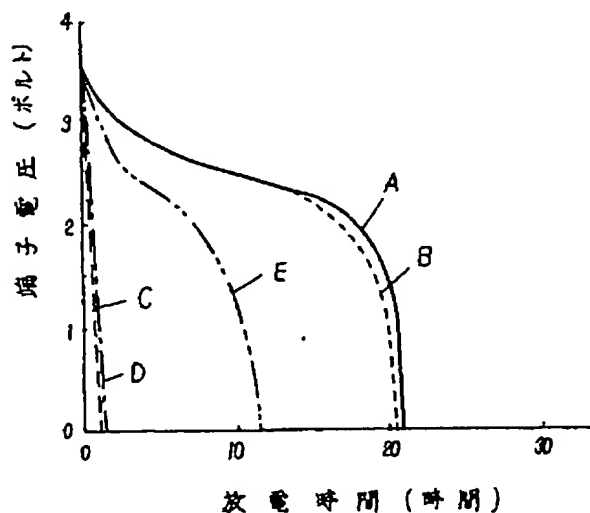
第1図は本発明の一実施例の有機電解質電池の縦断面図、第2図は各種有機電解質を用いた電池の過放電を行った後の充放電での放電特性図、第3図は過放電を行う前の充放電での放電特性図、第4図はモル比で10のDMEに添加する無水コハク酸のモル数を変えた時の電池の放電容量特性図、第5図は各種有機電解質を用いた電池の過放電を行った後の充放電での放電特性図である。

A, B, F……本発明の実施例電池、C, D, E, G……従来電池。

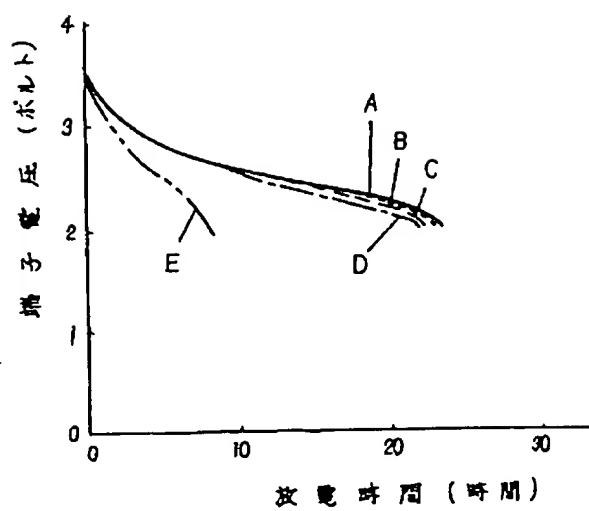
【第1図】



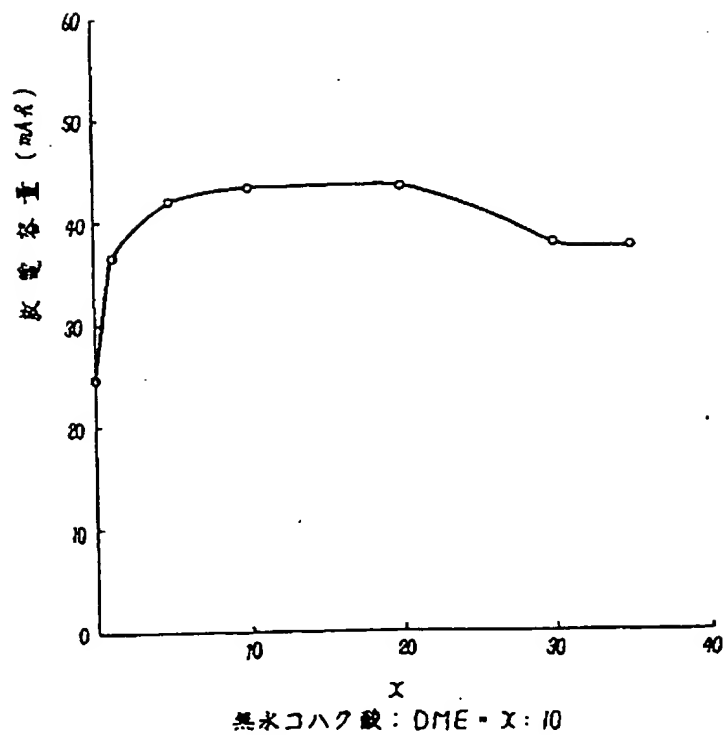
【第2図】



【第3図】



【第4図】





【第5図】

